

Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles

Dynamic adsorption on activated carbon in the liquid phase comparison and simplification of different models

M. Sahel, et O. Ferrandon-Dusart

Volume 6, numéro 1, 1993

URI : <https://id.erudit.org/iderudit/705166ar>
DOI : <https://doi.org/10.7202/705166ar>

[Aller au sommaire du numéro](#)

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (imprimé)
1718-8598 (numérique)

[Découvrir la revue](#)

Citer cet article

Sahel, M. & Ferrandon-Dusart, O. (1993). Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 6(1), 63–80.
<https://doi.org/10.7202/705166ar>

Résumé de l'article

L'adsorption en phase liquide sur charbon actif est un sujet très travaillé sur le plan expérimental et de plus en plus dans le domaine de la modélisation. Les tentatives de description des courbes de percée ou de fuite des filtres montrant la saturation du matériau adsorbant remontent aux travaux de BOHART et ADAMS en 1920. D'autres équations avec d'autres approximations ont été proposées par la suite (THOMAS 1944 ; DOLE et KLOLZ 1946), HUTCHINS (1973) ; plus récemment, WOLBORSKA (1989) ou CLARK (1987) ont proposé d'autres modèles. Nous avons essayé de faire le point sur ces différents modèles, de montrer leurs origines communes, souvent à partir des équations de BOHART et ADAMS, les approximations apportées limitant leur domaine d'application, les grandeurs qu'ils permettent de déterminer : capacité maximum d'adsorption, constante cinétique d'adsorption, vitesse de déplacement du front d'adsorption. De tous ces modèles, un seul (CLARK 1987) permet une bonne représentation des courbes de percée. Nous en avons proposé une linéarisation qui facilite la détermination des paramètres nécessaires au calcul des courbes de fuite. Tous ces modèles ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus pour l'adsorption d'un tensioactif anionique : le décyldisulfonate de sodium et ceci sur cinq petites colonnes de hauteurs différentes de charbon actif. Le modèle de CLARK a également été appliqué à des résultats obtenus au laboratoire (EL HANI, 1987) sur l'adsorption et la dégradation biologique des acides humiques sur un filtre de charbon de 1m de haut, sur une période beaucoup plus longue (1 mois) et avec des lavages du filtre. Ce modèle permet de calculer la part qui n'est pas simplement de l'adsorption rapide (dégradation biologique et adsorption lente).

Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles

Dynamic adsorption on activated carbon in the liquid phase : comparison and simplification of different models

M. SAHEL¹, O. FERRANDON-DUSART¹

Reçu le 21 octobre 1991, accepté pour publication le 16 juillet 1992*.

SUMMARY

Low concentrations of organic contaminants are not easily removed by conventional treatment methods, but activated carbon has a good affinity for various organics and is used in batch or column reactors.

Much has been written concerning the prediction of the performance of powdered activated carbon (PAC) ; adsorptive capacity and equilibrium isotherms determined in « batch » reactor are proposed to simulate the performance of PAC for single or bisolute systems (DUSART *et al.* 1990, SMITH, 1991). Some investigators have attempted to simulate column performance with mathematical models and the aim of this work is to present the principal models and verify how the different models are applied to break-through curves ; parameters which can be evaluated by the different equations will also be compared.

As early as 1920 BOHART and ADAMS presented differential equations which govern the dynamics of the adsorption of vapours and gases on fixed beds and the final result, applied to the liquid-solid phase, yields the kinetic adsorption rate (k) and the maximum adsorption capacity (N_0) (eq. 3). By transposition to the liquid phase, we have calculated the concentration distribution in the bed (eq. 5) by using the kinetic constant k and the maximum adsorption capacity N_0 obtained by equation 4 ; it was noted that only the low concentration range of the break-through curve can be used. Some approximations from DOLE and KLOTZ (1946) lead to the « Bed Depth/ Service-Time » (BDST) equation 7 proposed by HUTCHINS (1973) ; the service time of a column t_b has a linear relationship with the bed depth Z (fig.3). The activated carbon efficiency N_0 can be estimated and the adsorption rate constant calculated from the slope and the y-intercept.

1. Université de Limoges, laboratoire de Génie chimique – Traitement des eaux, Faculté des Sciences, 123, avenue Albert-Thomas, 87060 Limoges cedex (France).

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 14 août 1993.

Recently, WOLBORSKA (1989) proposed a rectilinear equation $\ln C/C_0 = At + B$ (eq. 10) for the initial segment of the break-through curve. The form of this equation is similar to equation (4) obtained from the BOHART-ADAMS hypothesis. The mass transfer coefficient, β_a , the maximum adsorption capacity and the migration velocity v (eq.9) of the concentration fronts can be calculated from the constants A and B.

The model developed by CLARK (1987) is based on the use of a mass-transfer concept in combination with the Freundlich isotherm (fig.4). The originality of this model, in comparison to the others, consists in the existence of the equilibrium concentration C_e and the driving force equilibrium « C-Ce ». The general equation is equation (14). Two parameters A and r are determined by regression equations ; we proposed a simple method to calculate A and r by a linearization of the preceding equation (eq. 14). This is equation (16) : $\ln [(C_0/C)^{n-1} - 1] = \ln A - rt$.

Sodium decanesulfonate at a concentration of $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ was used as influent and activated powdered carbon ($200 \leq \rho \leq 315 \mu\text{m}$) as the fixed bed adsorbent layer to illustrate the comparison between the different models. The linear flow rates were $3.0 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ and the five columns tested were 3.1 ; 4.0 ; 7.5 ; 10.2 ; 12.5 cm high with a 1.45 cm^2 cross section. The Freundlich isotherm equation (fig. 4) obtained in a batch system for an equilibrium time ($t = 24 \text{ h}$ for this activated carbon) gives a « n value » equal to 2.38.

Figure 2 presents the experimental break-through curves obtained for the different bed heights ; by using equations (4 or 10) in the system ($\ln C/C_0$, t) they are represented on the same figure by the dotted line. The agreement is only for the low values of C in the break-through curves.

The coefficients A and B (table 1) are determined from the straight lines obtained with the low break-curve concentrations (fig. 1). The kinetic coefficient β_a , and the maximum capacity adsorption N_0 are shown in table 1. The N_0 value is similar to those obtained from the other equations. The migration velocity of the concentration fronts ($v = 0.133 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$) is in good agreement with the experimental value ($0.128 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$).

The linearized Clark equation (16) gives a good representation of experimental results (fig. 6) after the determination of A and r parameters (fig. 5 and table 2). With the use of the two parameters, the break-through curves have been recalculated (fig.6) and compared to experimental results. Their is good agreement. The A parameter is related to the depth Z of the adsorbant : $A = Be^Z$. B value can be determined with the different columns (fig.7).

The Clark model can be applied to filters which have a biological activity ; the results obtained in the laboratory by EL HANI (1987) for the adsorption of humic acids ($10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) on a 1 m granular activated carbon bed were analyzed by the Clark equation (fig. 8). The initial concentrations of humic acids are never obtained in the effluent because of biological degradation and/or slow adsorption in mesopores. From the difference in the area of the two curves, it is possible to calculate the supplementary biological degradation. For 95 cm of activated carbon in the column and after 800 h , the biological degradation represents 55% of the total elimination. The percentage is constant after 35 cm depth of the activated carbon in agreement with the electron microscopy study that showed that the flora was only present in the 10 first centimeters.

The use of this model is facilitated by our linearization and the case of particular phenomena : biological degradation or desorption. In the case of successive muld adsorbates fixation (REYDEMANEUF *et al.* to be published) can be studied and compared to the only adsorption phenomena.

In conclusion, some of the tested models lead to different parameters by using low break-through curve concentrations or others with the whole range of experimental points, but only one (CLARK) gives a good description of the break-through curves in our actual knowledge.

Key-words : *model - dynamic adsorption - activated carbon - kinetic parameters - anionic surfactant - humic acids.*

RÉSUMÉ

L'adsorption en phase liquide sur charbon actif est un sujet très travaillé sur le plan expérimental et de plus en plus dans le domaine de la modélisation. Les tentatives de description des courbes de percée ou de fuite des filtres montrant la saturation du matériau adsorbant remontent aux travaux de BOHART et ADAMS en 1920. D'autres équations avec d'autres approximations ont été proposées par la suite (THOMAS 1944 ; DOLE et KLOLZ 1946), HUTCHINS (1973) ; plus récemment, WOLBORSKA (1989) ou CLARK (1987) ont proposé d'autres modèles. Nous avons essayé de faire le point sur ces différents modèles, de montrer leurs origines communes, souvent à partir des équations de BOHART et ADAMS, les approximations apportées limitant leur domaine d'application, les grandeurs qu'ils permettent de déterminer : capacité maximum d'adsorption, constante cinétique d'adsorption, vitesse de déplacement du front d'adsorption. De tous ces modèles, un seul (CLARK, 1987) permet une bonne représentation des courbes de percée. Nous en avons proposé une linéarisation qui facilite la détermination des paramètres nécessaires au calcul des courbes de fuite. Tous ces modèles ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus pour l'adsorption d'un tensioactif anionique : le décylsulfonate de sodium et ceci sur cinq petites colonnes de hauteurs différentes de charbon actif. Le modèle de CLARK a également été appliqué à des résultats obtenus au laboratoire (EI HANI, 1987) sur l'adsorption et la dégradation biologique des acides humiques sur un filtre de charbon de 1m de haut, sur une période beaucoup plus longue (1 mois) et avec des lavages du filtre. Ce modèle permet de calculer la part qui n'est pas simplement de l'adsorption rapide (dégradation biologique et adsorption lente).

Mots clés : *charbon actif ; modélisation ; adsorption dynamique ; tensioactif anionique ; acides humiques.*

INTRODUCTION

Le développement des procédés de filtration sur charbon actif dans le domaine de la production d'eau potable ainsi que l'optimisation des performances de ces filtres ont conduit, durant ces dernières années, à la réalisation d'un grand nombre de travaux visant à mieux comprendre sur le plan fondamental les mécanismes et les facteurs qui déterminent l'adsorption des composés organiques sur le charbon actif.

C'est dans ce contexte que de nombreux modèles mathématiques ont été élaborés pour la conception des unités de filtration et pour la description ou la prédiction des performances des filtres. Ces modèles incluent : des paramètres thermodynamiques : isothermes d'équilibre d'adsorption et cinétiques

(coefficients de transfert et de diffusion), des paramètres de fonctionnement des filtres (vitesse de filtration, hauteur de lit d'adsorbant...) et des caractéristiques de l'adsorbant (porosité, densité apparente, granulométrie...).

La détermination ou l'estimation de ces paramètres ainsi que le contrôle de la validité d'un modèle d'adsorption nécessitent des expériences en réacteur statique et en réacteur dynamique, WEBER et VAN VLIET (1980), SMITH (1986), WEBER et SMITH (1987), GLAZE *et al.*, (1986). Nous avons cherché à tester la validité des différents modèles proposés dans la littérature (DOLE et KLOIZ (1946), HUTCHINS (1973), WOLBORSKA (1989) tout en comparant les équations de départ et les simplifications apportées par tel ou tel auteur afin d'en faciliter la résolution mathématique (en général, une linéarisation). Le modèle de CLARK (1987) procède par itération pour ajuster courbe expérimentale et paramètres et nous avons réalisé la linéarisation de l'équation finale afin d'en faciliter l'utilisation. Ces modèles sont testés par l'adsorption sur minicolonnes de charbon actif en poudre de solutions d'un tensioactif anionique, le décano sulfonate de sodium, polluant lessiviel pris comme modèle que l'on peut rencontrer dans les eaux, ainsi que sur les résultats de l'adsorption des acides humiques sur un filtre de charbon actif en grains sur une période de un mois, comportant des phases de lavage à contre-courant nécessaires pour éliminer la biomasse fixée (EL HANI, 1987).

1 – MATÉRIELS ET MÉTHODES

1.1 Matériaux

Le charbon actif employé est de marque Chemviron Filtrasorb-400 en grains (0,9-1,1 mm) pour l'essai sur colonne (EL HANI, 1987) ou en poudre pour les minicolonnes. Il est d'origine minérale et activé à haute température. Ce charbon en grains est broyé avec un broyeur à couteaux (Moulinex), puis tamisé avec l'aide de tamis en acier inox (OSI) pour obtenir une poudre de granulométrie comprise entre 200 et 315 μm . Cette poudre est conservée dans des flacons en plastique hermétiquement bouchés. Les propriétés physiques du Charbon F 400 sont données par différents auteurs (MC KAY *et al.*, 1985). La surface spécifique déterminée par B.E.T. est d'environ 1100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Environ 37 % du volume de pores correspondent à des pores de 2-50 nm. (mésopores), ce qui représente une surface d'environ 400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Le décano sulfonate de sodium (C_{10}S) est un produit commercial Merck de pureté (> 98 %). La solution mère à 2 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (concentration très inférieure à la concentration micellaire critique (MANILAL *et al.*, 1986) est continuellement agitée en flacon fermé à l'abri de la lumière. L'eau distillée, présente un pH de 4,8 à 5,5 et une conductivité maximum de 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

1.2 Méthodes de dosage

Le décanoate de sodium ($C_{10}H_{21}SO_3Na$) appelé par la suite ($C_{10}S$) a été dosé par la méthode au bleu de méthylène (RODIER, 1978). Cette méthode présente un seuil de détection de $10 \mu g \cdot l^{-1}$ et la précision du dosage est de $50 \mu g \cdot l^{-1}$.

Les acides humiques utilisés par EL HANI (1987), proviennent de chez JANSSEN ; ils sont dosés en U.V à 270 nm.

1.3 Essais en réacteur dynamique

L'utilisation de mini colonnes dans l'étude de l'adsorption en dynamique constitue une méthode analytique relativement rapide, simple et reproductible. Le procédé a été employé par ROSENE et MANES (1976). Dans ce système, nous avons utilisé du CAG de granulométrie comprise entre 200 et 315 μm remplissant des mini colonnes alimentées en solution de tensioactif anionique [$(C_{10}S) = 20 mg \cdot l^{-1}$] par une pompe péristaltique. L'eau traitée est recueillie par un collecteur de fractions automatique (Gilson modèle 201) permettant de suivre les variations de la composition de l'effluent.

Cinq colonnes en inox de sections identiques ($1,45 cm^2$) et de hauteurs différentes (3,1 ; 4,0 ; 7,5 ; 10,2 ; 12,5 cm) sont employées. (Pour chacune d'elle, une certaine masse de charbon actif en grains est pesée telle que la masse volumique du charbon dans la colonne soit de $0,535 g \cdot cm^{-3}$). Les quantités de CAG nécessaires pour le remplissage des colonnes sont respectivement de : 2,33 ; 3,00 ; 5,64 ; 7,70 ; 9,39 g. Les courbes de fuites sont tracées en fonction du temps ou en fonction du volume pour un débit donné $0,435 l \cdot h^{-1}$.

La filtration sur charbon en grains a été effectuée (EL HANI, 1987) sur une colonne en plexiglas de 1,5 m, section 54 mm remplie sur 1 m de haut. Elle est alimentée par l'eau de réseau contenant l'humate de sodium ($10 mg \cdot l^{-1}$). La vitesse de filtration est de $5,0 m \cdot h^{-1}$; le pH est réglé à 7,0.

2 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1 Nomenclature

a	capacité d'adsorption résiduelle du charbon ($mol \cdot g^{-1}$)
C	concentration du soluté dans la solution (ML^{-3})
D	coefficient de diffusion axiale (T^{-1})
Cb	concentration du soluté à la percée du filtre (ML^{-3})
Ce	concentration du soluté à l'équilibre (ML^{-3})
k	constante de vitesse ($T^{-1}M^{-1}L^3$)
Ke	constante de l'équation de Freundlich

KT	coefficient de transfert de masse (T^{-1})
L	vitesse massique de l'adsorbant pour avoir une zone de transfert de masse stationnaire ($M T^{-1} \cdot L^{-2}$)
N_o	concentration maximum du soluté dans la phase solide : capacité maximum d'adsorption ($mol \cdot g^{-1}$)
n	constante de l'équation de Freundlich
$q_e = N$	concentration du soluté dans la phase solide : capacité d'adsorption ($mol \cdot g^{-1}$ ou $g \cdot g^{-1}$)
t	temps (T)
tb	temps de percée du filtre (T)
u	débit de la solution par unité de surface d'adsorbant ($L \cdot T^{-1}$)
v	vitesse de migration du front d'adsorption ($L \cdot T^{-1}$)
Z	hauteur de la colonne adsorbante (L)
β, β_a, β_o	coefficients cinétiques de transfert de masse (T^{-1}).

2.2 Modélisation à partir des équations de BOHART et ADAMS (1920)

L'étude de l'adsorption a débuté historiquement par celle des gaz sur des solides que ce soit par BOHART et ADAMS (1920), LANGMUIR (1915), ou FREUNDLICH (1906). La modélisation conçue par ces auteurs était également prévue pour des gaz et elle a été transposée par la suite à l'état liquide en remplaçant tout simplement les termes en pression par des termes de concentration puisque c'est la définition même de l'activité chimique d'un soluté en solution dans un milieu dilué.

Pour rendre compte de l'adsorption en régime dynamique du chlore gazeux sur charbon actif, BOHART et ADAMS établissent des équations en supposant que l'on a une courbe de fuite d'adsorption symétrique c'est-à-dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain ou tranche dx d'adsorbant. La diminution de la capacité d'adsorption résiduelle a du charbon en fonction du temps $(\partial a / \partial t)$ est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption.

$$\left(\frac{\partial a}{\partial t} \right) = -kaC \quad \text{éq. (1)}$$

La concentration du soluté dans le liquide à une distance quelconque x du filtre diminue selon :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) = -\frac{k}{u} aC \quad \text{éq. (2)}$$

La résolution de ce système d'équations différentielles conduit à l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{C N_o}{C_o a} \right) = kC_o t - kN_o \frac{Z}{u} \quad \text{éq. (3)}$$

de Bohart et Adams

L'équation (3) n'est pas utilisable directement du fait du terme a (capacité d'adsorption résiduelle du charbon) qui n'est pas connu. Au début de la courbe de fuite lorsque $C \ll C_o$,

on peut considérer que :

$$a = N_0 \text{ et l'on a : } \ln \frac{C}{C_0} = kC_0 t - kN_0 \frac{Z}{u} \quad \text{éq. (4)}$$

En portant $\ln C/C_0 = f(t)$ (fig. 1) la partie linéaire de la courbe est utilisable pour déterminer la constante de vitesse k et la capacité d'adsorption N_0 . En reportant ces valeurs dans l'équation (4), on obtient :

$$C = C_0 e^{kC_0 t - kN_0 \frac{Z}{u}} \quad \text{éq. (5)}$$

La représentation des courbes de fuite $C = f(t)$ ainsi calculées est sur la figure 2. On note qu'il n'y a concordance que pour les faibles concentrations, conformément à l'approximation faite ($C \ll C_0$) ; cela se traduit par une valeur limite de C égale à $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ utilisable dans le cas $C_{10}S$, pour ce type de modèle.

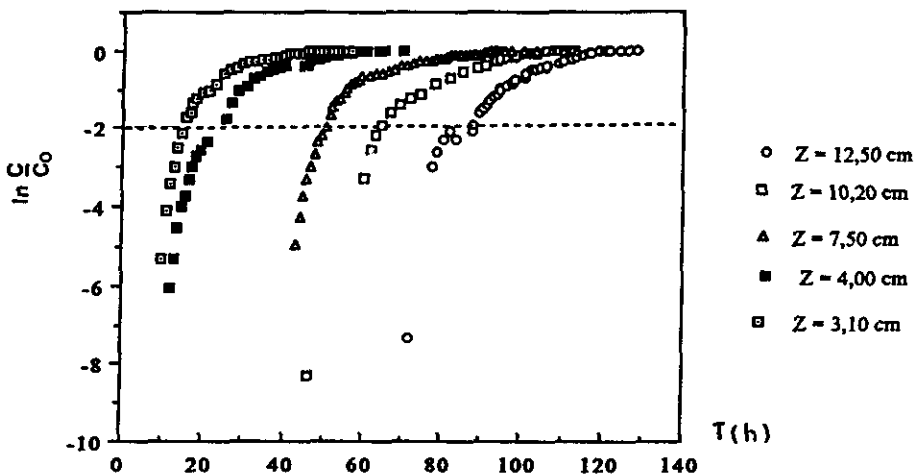


Figure 1 Représentation des courbes $\ln C/C_0 = f(t)$ des équations (4), (10) et (8).
Represented curves $\ln C/C_0 = f(t)$ from equations (4), (10) and (8).

2.3 Autres équations dérivées du modèle de BOHART-ADAMS

Equation de DOLE et KLOTZ (1946) appelée le « Bed Depth Service Time » ou « BDST ».

L'équation de BOHART-ADAMS (1920) combinée à celle de THOMAS (1944) conduit à l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \ln (e^{kN_0 Z/u} - 1) - kC_0 t \quad \text{éq. (6)}$$

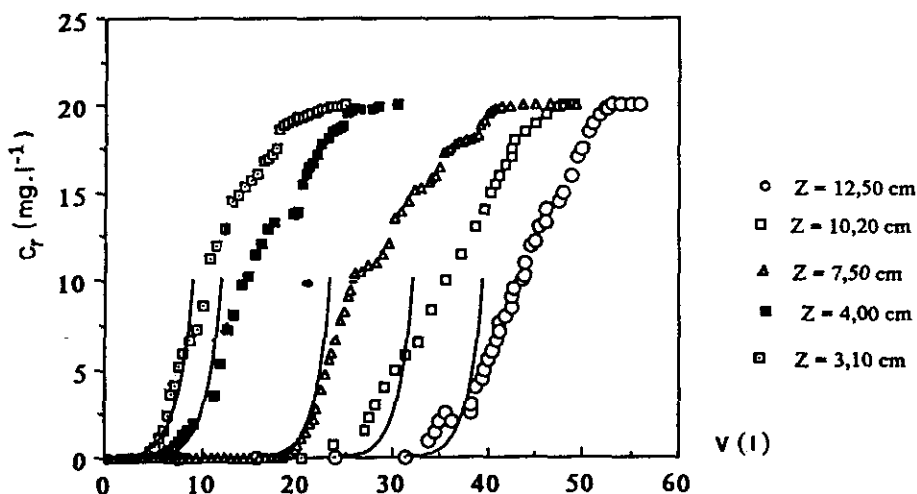


Figure 2 Courbes de fuite expérimentales avec modélisation à l'aide de l'équation (5), pour le décano sulfonate de sodium (C10S) à différentes hauteurs de CAG ; C_o : $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$; u : $3 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$.

Experimental break-through curves and calculated data from equation (5) for the sodium decane sulfonate (C10S) and for various bed heights ; C_o : $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$; u : $3 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$.

Généralement $e^{kN_o Z/u} \gg 1$

$$\text{on arrive à : } \ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) = kN_o \frac{Z}{u} - kC_o t$$

$$\text{d'où } t = \frac{N_o}{C_o u} \left(Z - \frac{u}{kN_o} \ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) \right)$$

$$\text{en posant } Z_o = \frac{u}{kN_o} \ln \left(\frac{C_o}{C_b} - 1 \right)$$

et t_b le temps de fuite du filtre pour une concentration déterminée C_b , on a :

$$t_b = \frac{N_o}{C_o u} (Z - Z_o) \quad \text{éq. (7)}$$

Cette relation est utilisée par HUTCHINS (1973) sous le nom de « Bed Depth Service Time ».

En faisant varier la hauteur de lit filtrant Z , la pente de la droite $t_b = f(Z)$, représentée (fig. 3) permet de calculer la capacité maximum d'adsorption N_o . On peut également avoir une estimation du terme Z_o qui représente la hauteur du front d'adsorption ; le temps de fuite t_b correspond à $C = 3\% C_o$; la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à une capacité N_o de $80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

($0,33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) valeur comparable aux équations précédentes et à un front d'adsorption $Z_0 = 1,3 \text{ cm}$. Notons que plusieurs hauteurs d'adsorbant sont nécessaires pour la détermination de N_0 , contrairement aux équations précédentes.

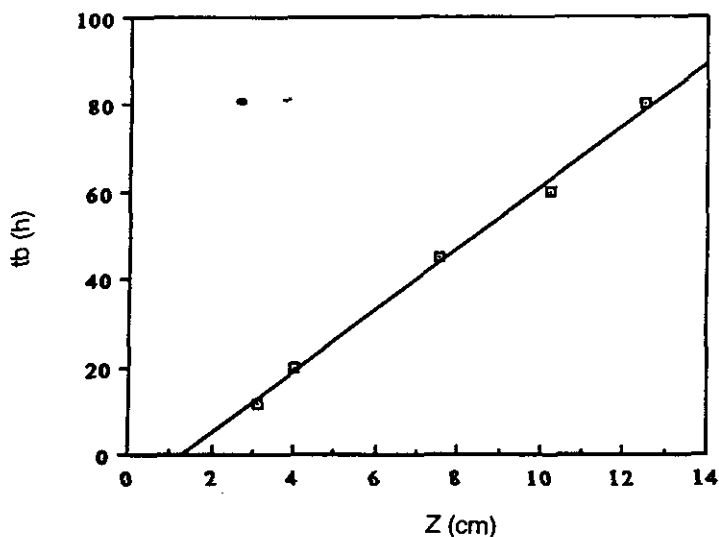


Figure 3 Evolution de temps de percée en fonction de différentes hauteurs de lit « BDST » (éq. 7) ; $C_b = 3 \% C_0$.

Evolution of service time against bed depth « BDST » (éq. 7) ; $C_b = 3 \% C_0$.

Remarque :

L'équation (6) peut s'écrire : $\ln \left(\frac{\frac{C_0}{C} - 1}{e^{\frac{kN_0 Z}{u}} - 1} \right) = -kC_0 t$

On appelle $A = kN_0 Z/u$

Comme précédemment, si $e^{\frac{kN_0 Z}{u}} \gg 1$, $\frac{1}{e^A - 1} = 0$ et $\ln(e^A - 1) = A$

et comme $C_0 \gg C$ au début de la courbe de fuite, on obtient :

$$\ln \left[\frac{\frac{C_0 - C}{C}}{e^A - 1} \right] = \ln \left[\frac{C_0}{C(e^A - 1)} \right]$$

et l'on a : $\ln \frac{C}{C_0} - \ln(e^A - 1) = -kC_0 t$

d'où $\ln \frac{C}{C_0} = kC_0 t - kN_0 \frac{Z}{u}$

éq. (8)

Cette équation est équivalente à celle de WOLBORSKA (1989 éq. (10)) analogue également à l'équation (4) que nous avons établie et qui découle des hypothèses de Bohart et Adams. Les résultats sont représentés sur les (fig. 1 et 2) et dans le (tableau 1).

Tableau 1 Paramètres obtenus à partir des équations (4), (10) et (8).

k : constante de vitesse ; N_o : capacité maximum d'adsorption ;

β_a : coefficient cinétique.

Table 1 Parameters of the model equations (4), (10) and (8)

k : constant velocity ; N_o : maximum adsorption capacity ;

β_a : kinetic coefficient.

Z (cm)	Constantes de l'équation 4 et 10		Coef. R2	k (éq. 4) $l \cdot h^{-1} \cdot mol^{-1}$	No (éq. 4) $mmol \cdot g^{-1} \quad mol \cdot l^{-1}$		β_a (éq. 10) s^{-1}
	Pente (h-1) A	B Ordonnée à l'origine					
3,10	0,28	- 6,56	0,977	$3,5 \cdot 10^3$	0,34	0,183	0,176
4,00	0,29	- 8,75	0,993	$3,6 \cdot 10^3$	0,34	0,184	0,182
7,50	0,30	- 16,65	0,993	$3,6 \cdot 10^3$	0,34	0,183	0,185
10,20	0,28	- 21,55	0,983	$3,6 \cdot 10^3$	0,33	0,174	0,176
12,50	0,28	- 27,24	0,981	$3,6 \cdot 10^3$	0,35	0,184	0,181

2.4 Modèle de WOLBORSKA (1989)

L'équation générale de transfert de masse est :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) + u \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) + \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) = -v \left(\frac{\partial N}{\partial Z} \right) = \beta (C - C_i)$$

$$v = \frac{u C_o}{N_o + C_o} \quad \text{éq. (9)}$$

L'auteur, après quelques approximations ($C_i \ll C$, $u - v = u$, $N_o \gg C_o$, $\beta = \beta_o$ quant $t \rightarrow 0$) et en utilisant le paramètre n de l'équation de FREUNDLICH, arrive à :

$$\ln \frac{C}{C_o} = \frac{\beta_a C_o}{N_o} t - \frac{\beta_a Z}{u} \quad \text{éq. (10)}$$

$$\text{avec } \beta_a = \frac{u^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_o D}{u^2}} - 1 \right)$$

Dans cette relation (10), la représentation de $\ln C/C_0$ en fonction du temps est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à la détermination du coefficient cinétique de transfert de masse β_a et de la capacité d'adsorption N_0 . Si on fait varier le débit, on a accès à β_0 et au coefficient de diffusion axial D . On peut également calculer la vitesse de déplacement du front d'adsorption v à partir de l'équation (9).

Il faut remarquer que l'équation finale (10) est identique à l'équation (4) si l'on identifie la constante de vitesse k de l'équation (4) à β_a / N_0 . La détermination de β_a et N_0 (tableau 1) se fait à partir des points linéaires de la (fig. 1), c'est-à-dire pour $\ln C/C_0 < -2$. La modélisation des courbes de fuite $C = f(t)$ est identique à celle de l'équation (5) et ne convient que pour le début de la courbe de fuite (fig. 2). Par contre, seul ce modèle permet d'avoir accès à la vitesse de déplacement du front d'adsorption du fait de l'existence de l'équation (9), indépendamment de la représentation des courbes d'adsorption ; celle-ci est de $0,133 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$. Cette valeur est comparable à celle obtenue expérimentalement à partir des courbes de fuite $Z = 3,1 \text{ cm}$ et $Z = 12,5 \text{ cm}$ ($v = 0,128 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$). La reproductibilité des constantes β_a , k ou N_0 avec les différentes hauteurs est bonne.

2.5 Modèle de CLARK (1987) et linéarisation de celui-ci

2.5.1 Linéarisation

Ce modèle utilise le concept de transfert de masse ainsi que la relation de Freundlich pour ce qui est des paramètres d'équilibre K_e et $1/n$.

$$\text{On a : } \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{K_T}{u} (C - C_e) \quad \text{éq. (11)}$$

$$q_e = K_e C_e^{1/n} \quad (\text{relation de Freundlich}) \quad \text{éq. (12)}$$

Les relations (11) et (12) conduisent à :

$$\frac{dC}{C - (1/K_e)^n q_e^n} = \frac{K_T}{u} dx \quad \text{éq. (13)}$$

La vitesse de migration du front s'écrit $v = dx/dt$, l'équation (8) devient :

$$\frac{dC}{C - (1/K_e)^n (u/L)^n C^n} = \frac{K_T}{u} v dt \quad \text{avec} \quad \frac{L}{u} = \frac{C}{q_e}$$

qui provient du bilan massique sur l'ensemble de la colonne.

$$\text{L'intégration conduit à : } C^{n-1} = \frac{1/K}{1 + \left(\frac{1}{KC_b^{n-1}} - 1 \right) e^{r/b} b^{-r}}$$

$$\text{avec } r = \frac{K_T}{u} \quad \text{et} \quad K = \left(\frac{1}{K_e} \right)^n \left(\frac{u}{L} \right)^n$$

or, quant $t \rightarrow +\infty$ $\lim C^{n-1} = 1/K = C_0^{n-1}$

$$\text{on en déduit que : } C = \left[\frac{C_0^{n-1}}{1 + Ae^{-nt}} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad \text{éq. (14)}$$

$$\text{avec } A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_b^{n-1}} - 1 \right) e^{nt_b} \quad \text{éq. (15)}$$

Les paramètres K_e et n de l'équation de FREUNDLICH sont déterminés séparément par des mesures de l'adsorption à l'équilibre en « batch » ; la droite $\ln q_e = f(\ln C_e)$ est représentée (fig. 4) pour un temps de contact de 48 h, (temps largement suffisant puisqu'une étude cinétique montre qu'un temps de 5 à 6 h est suffisant pour les solutions les plus diluées). On obtient une valeur de $n = 2,38$ et une capacité à saturation N_0 de $85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $0,34 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (à l'aide de l'isotherme de Langmuir).

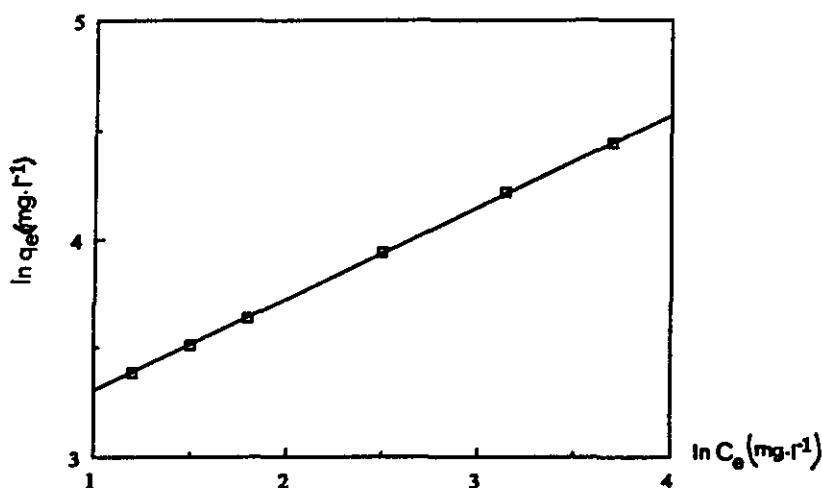


Figure 4 Isotherme d'adsorption de Freundlich sous forme linéarisée pour le $C_{10}S$. CAG : $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, temps de contact 48 h.

Linearized Freundlich Isotherm for $C_{10}S$ on CAG : $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$; contact time : 48 h.

GAC : $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

La détermination des paramètres r et A de l'équation peut être effectuée par une régression linéaire, BAUDU (1990) a relié les paramètres aux conditions opératoires, à savoir : $A = a_1 e^{a_2 u}$ $r = r_1 u + r_2 C_0 + r_3$

Après ajustement des valeurs de a_1 , r_1 , r_2 , r_3 , les courbes de percée $C = f(t)$ peuvent être retracées. Pour une utilisation plus simple, nous avons essayé de déterminer A et r en linéarisant l'équation (14). En portant les deux termes à la puissance $(n-1)$, cette expression devient :

$$C^{n-1} = \left(\frac{C_0^{n-1}}{1 + Ae^{-rt}} \right) \text{ d'où } AC^{n-1}e^{-rt} = C_0^{n-1} - C^{n-1}$$

et $Ae^{-rt} = \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C^{n-1}}$ qui, sous forme logarithmique devient :

$$\ln A - rt = \ln \left(\frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C^{n-1}} \right) \text{ ou bien } \ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - rt \quad \text{éq. (16)}$$

En portant $\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right]$ en fonction du temps, on peut déterminer r et $\ln A$ à l'aide de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

2.5.2 Application à l'adsorption du tensioactif

Un exemple des résultats expérimentaux obtenus à l'aide de l'éq. (16) sont sur la (fig. 5) et les valeurs de A et r obtenues pour toutes les courbes de fuite sont dans le (tableau 2). Il faut noter que les points très proches de la saturation $C = 95\% C_0$ sont à exclure avec ce modèle.

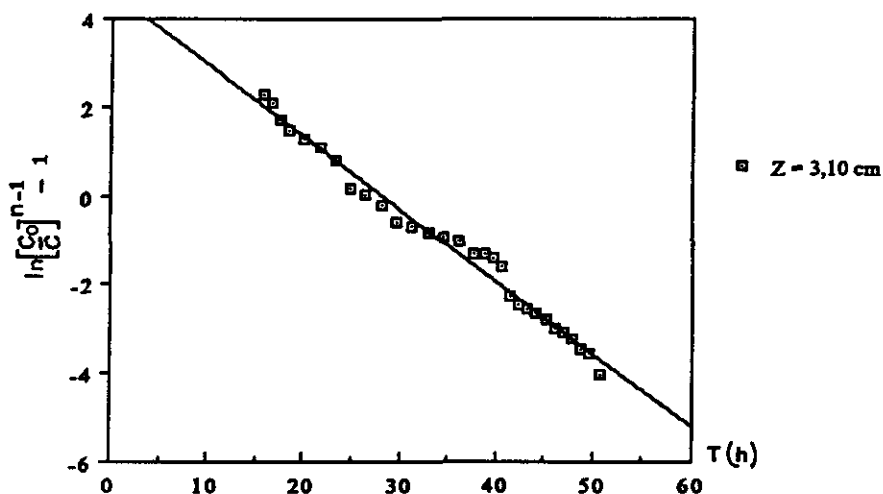


Figure 5 Détermination des paramètres A et r de l'équation (6) du modèle de CLARK.

Determination of the A and r parameters in the CLARK equation (6) parameters.

Tableau 2 Paramètres A et r obtenus à partir des équations (14) et (16) du modèle de CLARK.

Table 2 Parameters A and r from the CLARK model equations (14) and (16).

Z (cm)	r	A	Coeff. R2
3,10	0,164	100	0,986
4,00	0,160	520	0,961
7,50	0,153	$29 \cdot 10^3$	0,955
10,20	0,165	$13 \cdot 10^5$	0,957
12,50	0,167	$18 \cdot 10^6$	0,991

On peut ensuite calculer $C = f(t)$ à partir de l'équation (14). Les courbes calculées sont superposées aux résultats expérimentaux (fig.6). La représentation du début des courbes de fuite est moins bonne que celui des équations (5) ou (10) mais la courbe entière est globalement bien représentée. Par contre, on n'atteint pas de grandeurs caractéristiques telles que N_0 ou k .

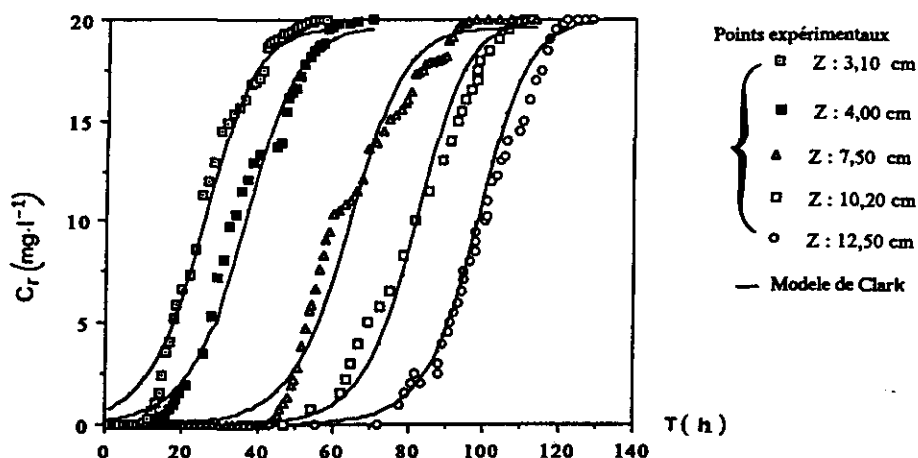


Figure 6 Modélisation des courbes de fuite à l'aide de l'équation (14) (Modèle de CLARK), comparaison avec l'expérience.

Comparison of the experimental and calculated break-through curves for the CLARK model (eq. 14).

De plus, d'après Clark, le paramètre A peut être relié au temps de contact ou de séjour θ dans la colonne par la relation $\theta = V/S \cdot u$, V étant le volume de l'adsorbant, S section de la colonne ; cela revient à relier A avec la hauteur de l'adsorbant Z par la relation $A = Be^Z$. Le tracé de $\ln A$ en fonction de Z est représenté sur la (fig. 7). On en déduit que $A = 2,344 e^Z$: la coïncidence entre les valeurs de A_{exp} et A_{calc} est excellente (le coefficient de régression linéaire est de 0,999).

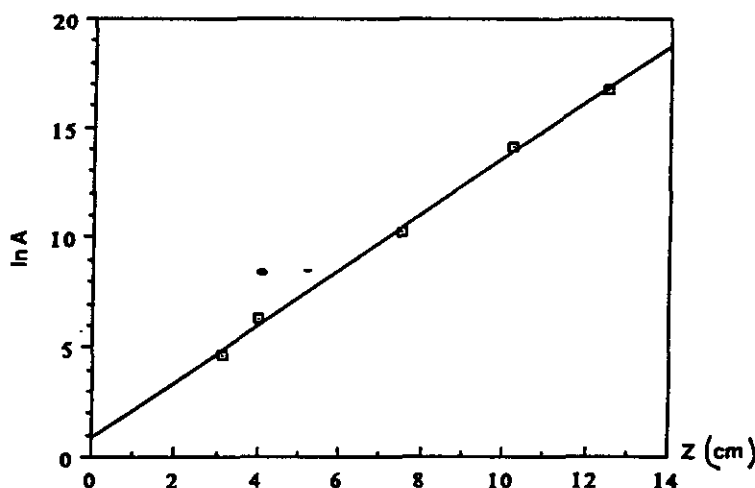


Figure 7 Relation entre A et la hauteur du filtre pour le modèle de CLARK : $\ln A = f(Z)$
 Relation between A and the filter depth : $\ln A = f(Z)$. CLARK model.

2.5.3 Application au fonctionnement d'un filtre de charbon actif présentant une dégradation biologique

Dans le traitement des eaux, les filtres à charbon actif en grains mis en dernier étage de filtration ne fonctionnent pas uniquement en adsorption mais ont également un rôle d'épuration biologique ; le colmatage de ces filtres est dû à la biomasse en excès qui est éliminée par lavages à contre-courant.

Il est intéressant d'appliquer le modèle de CLARK au fonctionnement de ces filtres parce que l'on a accès à la fraction biologiquement dégradée. Nous avons appliqué ce modèle sous sa forme linéarisée à des résultats obtenus au laboratoire par (EI HANI, 1987) sur la dégradation d'acides humiques sur un filtre à charbon en grains de 1 m de haut, la vitesse de passage étant de $5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$. Un exemple est donné (fig.8) pour une certaine hauteur de charbon dans le filtre. Bien que la courbe de fuite manque de points expérimentaux à son début, (car ce sont les points de la percée jusqu'à 95 % de la saturation qui sont utilisés pour la linéarisation) ce qui rend très certainement la modélisation assez médiocre, il est tout même intéressant de retenir l'utilisation que l'on peut faire de ce modèle. Les acides humiques sont très peu retenus et la fuite est presque immédiate. Le modèle donne la réponse théorique d'une adsorption pure et on peut par différence, obtenir le pourcentage biodégradé ; celui-ci est de 55 % au bout de 800 h de fonctionnement et il est atteint dès les 35 premiers cm de charbon, en concordance avec l'étude par microscopie électronique de la biomasse fixée. Ce cas peut être étendu à des phénomènes de désorption (REYDEMANEUF *et al.* à paraître) dans le cas de l'adsorption simultanée de multiadsorbats.

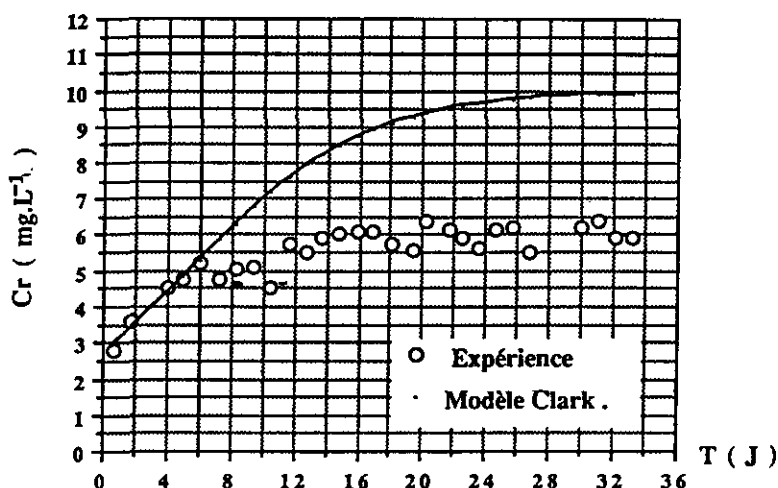


Figure 8 Courbe de fuite des acides humiques ($10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) sur charbon actif en grains pour une profondeur de 95 cm, $u = 5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$.

Break-through curves for humic acids ($10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) on granular activated carbon ($Z = 95 \text{ cm}$; $u = 5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$).

CONCLUSION

Pour décrire les phénomènes d'adsorption en régime dynamique, on peut distinguer globalement deux types de modèles : Un premier modèle décrit par BOHART-ADAMS (1920) et dont l'hypothèse de base est l'existence d'un état d'équilibre. Ce modèle a été repris par différents auteurs (DOLE et KLOTZ, 1946, HUTCHINS, 1973, WOLBORSKA, 1989, ou nous-mêmes) dont les développements et/ou approximations conduisent à des déterminations qui sont : la capacité d'adsorption à saturation, des valeurs de constantes de vitesse et la vitesse de déplacement du front d'adsorption. La modélisation des courbes de fuite que l'on peut obtenir est de la forme $C = C_0 e^{kC_0 t - kNoZ/u}$ et ne correspond à l'expérience qu'au début de la courbe de fuite ($C < C_0/10$).

Lorsqu'on dispose de plusieurs épaisseurs de filtres, la durée de vie de ceux-ci (pour une concentration de fuite définie) ainsi que la hauteur du front d'adsorption peuvent être déterminés à l'aide du « B.D.S.T. ». Un autre type de modèle (celui de CLARK, 1987) permet une bonne représentation des courbes de fuite, même hors équilibre, tout en nécessitant la connaissance du paramètre n de l'isotherme d'équilibre statique de Freundlich. La régression linéaire que nous proposons $\ln [(C_0/C)^{n-1} - 1] = \ln A - rt$ permet une détermination plus simple des paramètres A et r nécessaires à la modélisation de ces courbes. L'équation est de la forme : $C = [C_0^{n-1}/(1 + Ae^{-rt})]^{1/(n-1)}$. D'après l'auteur, ce modèle permet de représenter toutes les courbes de fuite et ceci quel que soit le nombre de solutés présents dans l'effluent. Par ailleurs,

lorsqu'il existe une dégradation biologique et/ou une adsorption lente le modèle de CLARK linéarisé permet de reconstituer la courbe représentant l'adsorption pure et, par différence, il est possible d'obtenir la part biodégradable ou présentant une anomalie en fin de saturation de l'adsorbant. L'étude de l'évolution des coefficients A et r avec la nature et le nombre de solutés devrait apporter une meilleure compréhension des phénomènes de compétition de l'adsorption en régime dynamique.

• -

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BAUDU M., 1990. Etude des interactions soluté. Fibres de charbon actif. Applications et régénération. *Thèse de l'Université de Rennes I*, mention Sciences Physiques, n° d'ordre 480.
- BOHART G., ADAMS E.Q., 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 523-544.
- CHARLES P., BERSILLON J.L., LEPRINCE, MALLEVIALLE J., 1985. Prédiction des performances d'un filtre à charbon actif en fonction des paramètres saisonniers. *Tech. Sci. Munic.*, 3, 149-154.
- CLARK R.N., 1987. Evaluating the cost and performance of fieldscale granular activated carbon systems. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 6, 573-580.
- DE LAAT J., DORE M., MALLEVIALLE J., 1984. Removal of paranitrophenol, mallic and salicylic acids by granular activated carbon. *Rev. Fr. Sci. Eau*, 3, 147-166.
- DOLE M., KLOTZ I.M., 1946. Sorption of chloropicrin and charcoal from a flowing gas stream. *Ind. Eng. Chem.*, 38, 1289-1297.
- DUSART O., SOUABI S., MAZET M., 1990. Elimination of surfactants in water treatment by adsorption onto activated carbon. *Environ. Tech.*, 11, 721-730.
- EL-HANI A., 1987. Etude physico-chimique et biologique de la rétention des substances humiques sur charbon activé. *Thèse de l'Université de Limoges*, n° d'ordre 34.
- FREUNDLICH H., 1906. On adsorption in solutions; *Z. physik. chem.*, 57, 385-471.
- GLAZE W.H., LIN C.C., CRITTENDEN J.C., COTTON R., 1986. Adsorption and micro-biological mechanisms for removal of natural organics in granular activated carbon columns. *Ozone: science and eng.* 8 (4), 299-319.
- HALSEY G., 1952. The role of surface heterogeneity in adsorption; *Advan. catalysis*, 4, 259-269.
- HUTCHINS R., 1973. New method simplifies design of activated carbon systems. *Water bed-depth service time analysis; Chem. Eng. August*, 20, 133-138.
- LANGMUIR I., 1915. Modelisation of adsorption; *Phys. Rev.*, 6, 79-80.
- LECLOIREC P., MARTIN G., 1984. Le charbon actif, le matériau et son utilisation dans le traitement de l'eau. *Tech. Sci. Munic.*, 4, 175-182.
- MANILAL DAHANAYAKE, ANNA W., COHEN, MILTON J. ROSEN, 1986. Relationship of structure to properties of surfactants. 13. Surface and thermodynamic properties of some oxyethylenated sulfates and sulfonates. *J. phys. chem.*, 90, 2413-2418.
- MAZET M., YAACOUBI A., LAFRANCE P., 1988. Influence des ions métalliques libérés par un charbon actif sur l'adsorption de micropolluants organiques. Le rôle des ions calcium. *Wat. Res. Vol.*, 22, n° 10.
- Mc KAY G., BINO M.J., ALTEMENN A., 1985. The adsorption of various pollutants from aqueous solutions onto reactivated carbon. *Wat. Res.*, 21, 567-571.
- RANDKE S.J., SNOEYINK V.L., 1983. Evaluating GAG adsorptive capacity. *J. Am. wat. wks Ass.*, 75, 406-413.
- REYDEMANEUF A., SAHEL A., FERRANDON O., MAZET M., « à paraître ». Etude en

- régime dynamique de la sorption sur charbon actif de micropolluants.
- ROSENE, MICHAEL R., OZCAN, MUSTATA, MANES, MILTON, 1976. Application of the polanyi adsorption potentiel theory to adsorption from solution on activated carbon. 8. Ideal, nonideal and competitive adsorption of some solids from water solution. *J. Phys. Chem.* 80 (23), 2586-9.
- RODIER J., 1978. Dosage des surfactifs anioniques, pp. 431-435. Sixième édition.
- SMITH E.H., 1991. Evaluation of multicomponent adsorption equilibria for organic mixtures onto activated carbon. *Wat. Research* 25 (2), 125-134.
- SEMMENS M.J., NORGAARD G.E., HOHENSTEIN G., STAPLES A.B., 1986. Influence of pH on the removal of organics by granular activated carbon. *J. Am. wat. w. Ass.*, 78, 79-93.
- WOLBORSKA A., 1989. Adsorption on activated carbon of p. nitrophenol from aqueous solution, *Water Res.*, 23 (1), 85-91.
- WEBER W.J., Van VLIET B.M., 1980. Fundamental concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment, in activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. Ed. by suffet I. H. and Mac Guire J.M. *Ann. Arbor Science*, Michigan (U.S.A.), 1, 15-41.
- WEBER W.J., SMITH E.H., 1986. Removing dissolved organic contaminants from water. *Environ. Science Technol.*, 20 (10), 970-979.
- WEBER W.J., SMITH E.H., 1987. Simulation and design models for adsorption processes, *Environ. Science Technol.*, 21 (11), 1040-1080.